

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-316354

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

C09B 67/50

C07D487/22

G03G 5/06

(21)Application number : 08-135430

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 29.05.1996

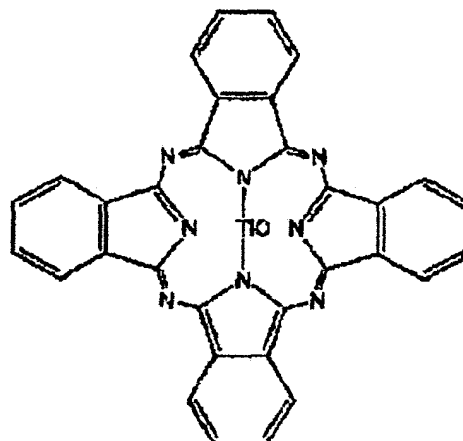
(72)Inventor : AZUMAGUCHI TATSU
HIRANO AKIRA

(54) OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE CRYSTAL, PREPARATION THEREOF, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR PREPARED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain oxytitanium phthalocyanine crystals reduced in particle size, and excellent in stability, photoelectric transduction, etc., by agitating fine amorphous particles of oxytitanium phthalocyanine in a triether org. solvent.

SOLUTION: Fine amorphous particles of oxytitanium phthalocyanine of the formula is put into a triether org. solvent, and then well agitated, followed by withdrawal and drying of the solid, thus preparing oxytitanium phthalocyanine crystals having strong peaks at Bragg angles $2\theta; \pm 0.2^\circ$ of 9.6° , 24.2° and 27.3° , and weak broad peaks at Bragg angles $2\theta; \pm 0.2^\circ$ of 11.6° , 13.5° , 14.3° and 18.1° in $\text{CuK}\alpha$; characteristic X-ray diffractionometry, and having a heat dissipation peak around 266°C in differential thermal analysis. Suitable examples of the triether org. solvent include diethylene glycol dimethyl ether and 2,5-diethoxytetrahydrofuran. The resulting crystals are then incorporated into a photosensitive layer to obtain an electrophotographic photoreceptor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.05.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2907121

[Date of registration] 02.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2907121号

(45) 発行日 平成11年(1999) 6月21日

(24) 登録日 平成11年(1999) 4月2日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I	
C 0 9 B 67/50		C 0 9 B 67/50	Z
C 0 7 D 487/22		C 0 7 D 487/22	
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-135430	(73) 特許権者	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成8年(1996) 5月29日	(72) 発明者	東口 達 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(65) 公開番号	特開平9-316354	(72) 発明者	平野 明 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(43) 公開日	平成9年(1997) 12月9日	(74) 代理人	弁理士 京本 直樹 (外2名)
審査請求日	平成8年(1996) 5月29日	審査官	井上 千弥子
		(56) 参考文献	特開 平4-224872 (J P, A) 特開 平4-246473 (J P, A) 特開 昭64-17066 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシチタニウムフタロシアニン結晶、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシチタニウムフタロシアニンの非結晶性微粒子を、トリエーテル系有機溶剤中で攪拌することによって得られる、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.6° 、 24.2° および 27.3° に強いピークを持ち、 11.6° 、 13.5° 、 14.3° 、 18.1° に弱くブロードなピークを持つと同時に、示差熱分析において、 266°C 付近に放熱ピークを有する事を特徴とするオキシチタニウムフタロシアニン結晶。

【請求項2】 少なくともオキシチタニウムフタロシアニンの非結晶性微粒子をトリエーテル系有機溶剤中で攪拌する工程を経ることによってCu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.6° 、 24.2° および 27.3° に強いピークを持ち、 11.6° 、 1

2

3.5° 、 14.3° 、 18.1° に弱くブロードなピークを持つと同時に、示差熱分析において、 266°C 付近に放熱ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶を製造することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を感光層に含有する事を特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真感光体用の材料として有用なオキシチタニウムフタロシアニン結晶とその製造方法、およびそれを用いた電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】フタロシアニン類は熱的、化学的安定性が高く、比較的容易に合成されるため、塗料、インキ、樹脂の着色などの他、触媒、電子写真感光体、太陽電池、センサー等、幅広い分野で用いられている。

【0003】また近年、広く普及してきている電子写真方式のプリンタにおいては、主に光源として半導体レーザーが用いられている。現在主として用いられている半導体レーザーの波長域である790nm付近の波長の光に対し、十分な感度を有する電子写真感光体の開発が進められてきた。電子写真感光体の感度は、電荷発生材料の種類によって変わるが、中でもフタロシアニン系の電荷発生材料は高い感度を有するものが多い。

【0004】多くのフタロシアニンは製造条件の微妙な違いによって種々の結晶形が得られ、各々の結晶形によって物性が異なる事が知られており、電子写真感光体の感度も結晶形によって大きく変化することが知られている。

【0005】特に790nm付近の長波長の光に対して高感度を有するオキシチタニウムフタロシアニンに関しても、他のフタロシアニンと同様に多形が存在し、各々の結晶形によって電子写真感光体の感度も大きく変化することが知られている。電子写真感光体用の電荷発生材料として有用なオキシチタニウムフタロシアニンの結晶形は、その多くが準安定結晶形であるため、熱、機械的剪断力などにより、最安定結晶形に転移する。このため電子写真感光体の感度は不安定なものとなる。

【0006】一方、フタロシアニンが前記した種々の用途、特に電子写真感光体として用いられる場合には、薄膜の形態をとる事が多い。フタロシアニンの薄膜は通常、蒸着あるいは樹脂中に分散した状態での塗布によって形成されるが、特に塗布による樹脂分散膜の作成は工程が簡便な事から非常に多く用いられている。しかしながら樹脂分散膜はその構造上、蒸着膜と比べ、膜の均一性において大きく劣る。均一性の向上のためにはフタロシアニン顔料の分散性を向上させると同時に、粒子の粒径を小さくし、粒度分布を狭くすることが必要とされている。フタロシアニン顔料の小粒径化および粒度分布を狭くする方法としては乾式粉碎法や湿式粉碎法のほかアシッドベースティング法などが広く行われている。アシッドベースティング法については特開平5-72773号公報などに述べられているような改良法も報告されている。この中ではフタロシアニンと電子吸引基で置換されたフタロシアニン誘導体を、有機酸に混合し、水もしくは貧溶媒物質によって析出させて、微粒子化し粒度分布の狭いフタロシアニン系組成物を得ている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の手法ではフタロシアニン顔料の小粒径化と有用な結晶形を同時に実現するのは非常に困難であった。特開平4-211460号公報には、オキシチタニウムフタロシアニンの

水ペーストとエーテル系化合物を混合した系にガラスビーズ、スチールビーズ等の分散メディアと共にボールミル等のミリング装置で分散処理を行い、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得ているが、この手法はミリング後の取り出し時の収率の低下やミリング時の分散メディアの破碎による微粉体の混入などのために、生産工程が煩雑になる。

10 【0008】本発明は、小粒径と高い有用性および高い安定性を同時に実現するオキシチタニウムフタロシアニン結晶を提供する事を目的とするものである。

【0009】また、本発明はこのようなオキシチタニウムフタロシアニン結晶の容易な製造方法を提供することを目的とするものである。

【0010】また、本発明は長波長の光線に対して極めて高い光感度を有する電子写真感光体を提供する事を目的とするものである。

【0011】

20 【課題を解決するための手段】本発明者らは、小粒径と高い有用性および高い安定性を同時に実現するオキシチタニウムフタロシアニン結晶を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、オキシチタニウムフタロシアニンの非結晶性微粒子をトリエーテル系有機溶剤中に投入した後、攪拌することにより、極めて容易に前述の要件を満たすオキシチタニウムフタロシアニン結晶が得られる事を見出した。

30 【0012】すなわち、本発明はCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.6° 、 24.2° および 27.3° に強いピークを持ち、 11.6° 、 13.5° 、 14.3° 、 18.1° に弱くブロードなピークを持つ事を特徴とするオキシチタニウムフタロシアニン結晶である。このようなオキシチタニウムフタロシアニン結晶は、オキシチタニウムフタロシアニンの非結晶性微粒子をトリエーテル系有機溶剤中で攪拌することにより得られる。

40 【0013】また、本発明は導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層は、オキシチタニウムフタロシアニンの非結晶性微粒子をトリエーテル系有機溶剤中で攪拌することにより得られる、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.6° 、 24.2° および 27.3° に強いピークを持ち、 11.6° 、 13.5° 、 14.3° 、 18.1° に弱くブロードなピークを持つオキシチタニウムフタロシアニン結晶を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

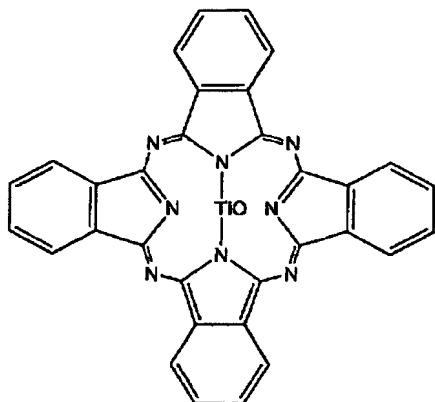
【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明に係わるオキシチタニウムフタロシアニンの構造は以下の構造式で示される。

50 【0016】

5

【化1】



【0017】このようなオキシチタニウムフタロシアニンは、公知の方法に従って容易に合成する事が出来る。

【0018】例えば四塩化チタンとオルトフタロジニトリルを有機溶剤中で反応させ、ジクロロチタニウムフタロシアニンを得る。有機溶剤としては、ニトロベンゼン、キノリン、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルメタン、ジフェニルエタン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル等の反応に不活性な高沸点有機溶剤が好ましく、反応温度は通常150℃～300℃、特に200℃～250℃が好ましい。かくして得られる粗オキシチタニウムフタロシアニンを α -クロロナフタレン、トリクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどの溶剤で洗浄し、次いでメタノール、エタノールなどの溶剤で洗浄した後、熱水により加水分解して青色のオキシチタニウムフタロシアニンを得る。ただし、オキシチタニウムフタロシアニンの製造方法は前述の方法に限定されるものではない。

【0019】本発明に係わるオキシチタニウムフタロシアニンの非結晶性微粒子は、オキシチタニウムフタロシアニンにアシッドベースティング法、乾式粉碎法、湿式粉碎法を施すことにより得られるが、その製造方法は特に制限されない。また、非結晶性微粒子に関しては乾燥状態、水ペーストなどの形態に制限はない。

【0020】本発明に用いられるトリエーテル系有機溶剤としてはジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジブチレングリコールジメチルエーテル、ジブチレングリコールジエチルエーテル、2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン、2,5-ジエトキシテトラヒドロフラン、2,5-ジヒドロテトラヒドロフラン、2,5-ジエトキシ-2,5-ジヒドロテトラヒドロフラン等が使用可

6

能だが、分子内にエーテル結合を3つ持つものであれば、特に制限はされない。用いる場合には前述のトリエーテル系有機溶剤から1種以上選択する事ができ、単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。また、これらの溶剤と水との混合溶剤も使用する事が出来る。

【0021】本発明においてCu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.6° 、 24.2° および 27.3° に強いピークを持ち、 11.6° 、 13.5° 、 14.3° 、 18.1° に弱くブロードなピークを持つオキシチタニウムフタロシアニン結晶（以下T-1000型とする）は、例えば前記オキシチタニウムフタロシアニンの非結晶性微細粒子をピーカーなどの容器に入れ、攪拌羽、攪拌棒、モーター等を用いて、トリエーテル系溶剤の存在の下に攪拌することによって得られる。その具体的なX線回折図は例えば図1に示すものである。

【0022】結晶作成時に用いるトリエーテル系有機溶剤の量は任意に選択できるが、オキシチタニウムフタロシアニン1重量部に対して10乃至200重量部程度とする事が望ましい。溶剤量が少なすぎると処理液の粘度が高くなるため、均一な処理が難しくなる傾向があり、また多すぎると単位容積当たりの処理量が少なくなるため、生産性が悪くなる傾向がある。

【0023】このようにして得られるオキシチタニウムフタロシアニン結晶は、例えば光導伝体としての機能にすぐれ、電子写真感光体、太陽電池、センサー、スイッチング素子などに適用する事が出来る。

【0024】以下、本発明で得られるオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電子写真感光体における電荷発生材料として適用する場合の例を説明する。

【0025】本発明の電子写真感光体は、導電性基板上にブロック層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層されたものが望ましいが、ブロック層、電荷輸送層、電荷発生層の順で積層されたものや、ブロック層上に電荷発生材料と電荷輸送材料を適当な樹脂で分散塗工させたものでもよい。また、必要に応じてブロック層は省略する事も出来る。さらに必要ならば、一番外側の層としてオーバーコート層を設けても良い。

【0026】本発明によるオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として適当なバインダー樹脂と共に基板上に塗工する事で、長波長域の光に対し高い光感度を有し、残留電位、暗減衰が小さい電荷発生層を得る事ができる。

【0027】塗工は、スピンコーター、アプリケーション、スプレーコーター、バーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター、スライドホッパー等の通常の塗工装置を用いて行うことができる。乾燥は、望ましくは加熱乾燥で、温度は40～300℃、好ましくは60～200℃で、時間は2分～10時間、好ましくは10分～

6時間の範囲で、静止または送風条件下で行うことができる。

【0028】オキシタニウムフタロシアニン結晶を分散させる溶剤は樹脂等の種類によって異なり、後述するブロック層に塗工時に影響を与えないものから選択することが好ましい。

【0029】具体的には、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジブチレングリコールジメチルエーテル、ジブチレングリコールジエチルエーテル、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン、2, 5-ジエトキシテトラヒドロフラン、2, 5-ジメトキシ-2, 5-ジヒドロテトラヒドロフラン、2, 5-ジエトキシ-2, 5-ジヒドロテトラヒドロフラン等のトリエーテル類の他にも、ベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、などの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブなどのエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、およびジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が使用可能だが、塗工用分散液作成時に溶剤の交換作業が不要になることから、結晶作成時に用いたのと同じトリエーテル類を用いるのが好ましい。

【0030】なお、電子写真感光体の電荷発生層の膜厚は、帯電性の保持、安定性確保のために0.01~10 μm が好ましく、さらに0.1~3 μm が好ましい。また必要に応じてバインダーと共に可塑剤、電子受容体、電子供与体等を用いることもできる。

【0031】電荷輸送層に含有される電荷輸送剤としては、セレン(Se)、硫化カドミウム(CdS)、酸化亜鉛(ZnO)、アモルファスシリコン(a-Si)等の無機物質や、ジアリールアルカン誘導体、スチルベン化合物、トリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物などの有機化合物が挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。

【0032】電荷輸送層を塗工によって形成する際に用いるバインダー樹脂としては、通常使用されているような広範な絶縁性樹脂から選択できる。また、たとえばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリビニルアントラセン樹脂やポリビニルピレン樹脂などの有機光導電性ポリマーからも選択できる。具体的には、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアク

リルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリチオエーテル樹脂、ポリケトン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩ビ-酢ビ共重合体、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリシラン等の絶縁性樹脂を挙げることができるが、これらの樹脂に限定されるものではない。電荷輸送層中に含有する樹脂は、99重量%~0重量%、好ましくは70重量%~30重量%が適している。またこれらの樹脂は、1種またはそれ以上組み合わせ用いても良い。

【0033】電荷輸送材料を溶解する溶剤は樹脂等の種類によって異なるが、電荷発生層やブロック層に塗工時に影響を与えないものから選択することが好ましい。

【0034】具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、などの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブなどのエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、およびジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が用いられるが、これらの溶媒に限定されるものではない。

【0035】なお、電子写真感光体の電荷輸送層の膜厚としては5~50 μm が好ましい。さらに好ましくは、10~30 μm が好ましい。この電荷輸送層には、通常用いられる各種添加剤、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、電子吸引性材料、可塑剤等を必要に応じて添加することが出来る。

【0036】ブロック層は、バインダー樹脂あるいは金属酸化物によって構成される。ブロック層に用いられるバインダー樹脂としては、通常に用いられる樹脂ならばどのようなものでも使用が可能である。たとえば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなどのアルコール可溶性ポリアミド樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、エポキシ樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ニトロセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース樹脂が用いられる。上記の樹脂は単独、または混合して使用することが可能である。さらに必要に応じて、電子受容体、あるいは電子供与体を添加しても良い。バインダー樹脂の塗工は、前述の電荷輸

送層、電荷発生層と同等な方法で行うことができる。その際、ブロック層の膜厚は0.01~20 μ m、望ましくは0.2~10 μ mが良い。また、金属酸化物としては、アルミニウムやチタンなど通常用いられる金属の酸化物ならば、どのようなものでも使用可能である。形状としては上に挙げたバインダー樹脂中に分散させた膜、あるいは導電性支持体表面に形成された酸化物皮膜のいずれも使用可能である。またこれらのブロック層は必要に応じて省略することもできる。

【0037】本発明の電子写真感光体は、複写機、プリンター、ファクシミリに用いられるだけではなく、電子写真製版、太陽電池、電界発光素子等の光電変換素子、光変換素子、および光ディスク用材料としても好適である。

【0038】電子写真感光体の構造は平板状、円筒状、フィルム状など種々の形状が知られているが、本発明の電子写真感光体はそれらのいずれの形態もと得る。

【0039】通常は図2~9の形態である。図2および図3では、導電性支持体1上に電荷発生物質を主成分として含有する電荷発生層2と電荷輸送物質を主成分として含有する電荷輸送層3との積層体よりなる感光層4を設ける。

【0040】図4および図5に示すようにこの感光層4は、導電性支持体上に設けたブロック層5を介して設けても良い。このように感光層4を2層構成としたときに最も優れた電子写真特性を有する感光体が得られる。

【0041】また、本発明においては、図6および図7に示すように前記電荷発生物質7を電荷輸送物質を主成分とする層6中に分散せしめて成る感光層4を導電性支持体1上に直接、あるいはブロック層5を介して設けても良い。また、本発明においては、図8、9のごとく最外層として保護層8を設けても良い。

【0042】なお、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いる場合、その目的に応じて他の電荷発生材料と混合して用いる事も可能である。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明について、更に具体的に説明するが、本発明は、その主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0044】なお、本発明におけるオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折測定はCuK α の特性X線を用いて、次の条件により行った。

使用測定機：理学電機株式会社製X線回折装置 RINT-2100システム

X線管球：Cu

管電圧：40kV

管電流：30mA

スキャン方法：2 θ / θ スキャン

スキャン速度：3deg./min.

サンプリング間隔：0.01deg.

スタート角度(2 θ):3deg.

ストップ角度(2 θ):35deg.

なお、本発明におけるオキシチタニウムフタロシアニン結晶の示差熱分析は、次の条件において行った。

使用測定機：マックサイエンス社製DSC3100システム

スタート温度：34 $^{\circ}$ C

ストップ温度：350 $^{\circ}$ C

雰囲気：N₂

昇温速度：20 $^{\circ}$ C/min.

サンプル容器：アルミパン

なお、本発明におけるオキシチタニウムフタロシアニン結晶のSEM観察は次の条件において行った。

使用測定機：日立製作所製 S-4100システム

加速電圧：20kV

倍率：20000倍

(製造例1) o-フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部をキノリン50部中で200 $^{\circ}$ Cにて2時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製し、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミドで洗浄後、乾燥し、オキシチタニウムフタロシアニン21.3部を得た。このオキシチタニウムフタロシアニン2重量部を2 $^{\circ}$ C以下に保った濃硫酸60重量部中に攪拌しながらゆっくり加え溶解させた。この硫酸溶液を18 $^{\circ}$ Cに保った水2000重量部に、全体の温度が20 $^{\circ}$ C以下になるようにゆっくり混合した。得られた青色結晶をろ別して取り出し、ろ液が中性になるまで水洗を繰り返した。得られたオキシチタニウムフタロシアニンのCuK α 特性X線回折図を図10に示す。図10に示される通り、得られたオキシチタニウムフタロシアニンは完全に非晶質であった。

【0045】(応用製造例1) 製造例1で得られた非結晶性オキシチタニウムフタロシアニン2gを200mlガラスビーカーに入れ、ジエチレングリコールジメチルエーテルを総量が200mlになるまで加えた。これを平板型攪拌羽根、ガラス製攪拌棒、スリーワンモーターを用いて、室温で24時間攪拌しオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。分散液から固形分を取り出し乾燥して得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶はCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角2 θ \pm 0.2 $^{\circ}$ が9.6 $^{\circ}$ 、24.2 $^{\circ}$ および27.3 $^{\circ}$ に強いピークを持ち、11.6 $^{\circ}$ 、13.5 $^{\circ}$ 、14.3 $^{\circ}$ 、18.1 $^{\circ}$ に弱いブロードなピークを示した。また、示差熱分析において、266 $^{\circ}$ C付近に、結晶転移に伴う1.1J/gの放熱ピークが見られた。また、SEM写真観察により、得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粒径は、最大0.4 μ mであった。得られたオキシチタニウムフタロシアニンのCuK α 特性X線回折図を

図11に、示差熱分析の結果を図12に、SEM写真像を図13に示す。

【0046】(応用製造例2)実施例1に準じ、用いるトリエーテル系溶剤をジメトキシテトラヒドロフランに変更して、オキシチタニウムフタロシアン結晶を得た。分散液から固形分を取り出し乾燥して得られたオキシチタニウムフタロシアン結晶はCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.6° 、 24.2° および 27.3° に強いピークを持ち、 11.6° 、 13.5° 、 14.3° 、 18.1° に弱いブロードなピークを示した。また、示差熱分析において、 266°C 付近に、結晶転移に伴う 1.1 J/g の放熱ピークが見られた。また、SEM写真観察により、得られたオキシチタニウムフタロシアン結晶の粒径は、最大 $0.4\mu\text{m}$ であった。得られたオキシチタニウムフタロシアニンのCuK α 特性X線回折図を図14に、示差熱分析の結果を図15に、SEM写真像を図16に示す。

【0047】(比較製造例1)製造例1で得られた非結晶性オキシチタニウムフタロシアン2gにテトラヒドロフランを総量が 200 ml になるまで加えた。室温で $\times 20$

*30分攪拌分散した後、1週間静置し、オキシチタニウムフタロシアン結晶を得た。分散液から固形分を取り出し乾燥して得られたオキシチタニウムフタロシアン結晶はCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.6° 、 14.3° 、 24.2°C および 27.3° に強いピークを持ち、 11.6° 、 13.5° 、 18.1° に弱いブロードなピークを示した。また、示差熱分析において、 255°C 付近に、結晶転移に伴う 2.1 J/g の放熱ピークが見られた。また、SEM写真観察により、得られたオキシチタニウムフタロシアン結晶の粒径は、最大 $1.5\mu\text{m}$ であった。得られたオキシチタニウムフタロシアニンのCuK α 特性X線回折図を図17に、示差熱分析の結果を図18に、SEM写真像を図19に示す。

【0048】これら応用製造例1～2、比較製造例1で作成したオキシチタニウムフタロシアン結晶の結晶粒径、結晶転移温度をまとめて表1に示す。

【0049】

【表1】

製造例	結晶粒径(μm)	結晶転移温度($^\circ\text{C}$)
応用製造例1	0.4	266
応用製造例2	0.4	266
比較製造例1	1.5	256

【0050】(実施例1)アルミニウム基板上にメトキシメチル化ナイロン(ユニチカ(株)製、T-8)よりなる下引き層($0.2\mu\text{m}$ 厚)を形成した。応用製造例1で得たオキシチタニウムフタロシアン結晶1.68重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.12重量部、ジエチレングリコールジメチルエーテル97.2重量部を混合し、これを下引き層上に塗布した後、 100°C で60分乾燥して、電荷発生層($0.2\mu\text{m}$ 厚)を形成した。さらに、その上に、1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンと、ポリカーボネート(三菱瓦斯化学(株)製、ユーピロンZ-200)($0.8:1$ 重量比)のジクロロエタン溶液を塗布し、 80°C で60分間乾燥させて 20μ 厚の電荷輸送層を形成させ電子写真感光体を得た。各膜の塗工性は良好で塗膜強度も十分な膜が得られた。

【0051】(実施例2)電荷発生層を応用製造例2で得たオキシチタニウムフタロシアン結晶2.1重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.4重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン96.5重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例1と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0052】(実施例3)電荷輸送層を1-(4-ビス(フェニルメチル)アミノフェニル)-1-(4-ジエ

チルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンとポリカーボネート(三菱瓦斯化学(株)製、ユーピロンZ-200)($0.8:1$ 重量比)のジクロロエタン溶液を塗布する事で形成し、その他は実施例1と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0053】(実施例4)電荷発生層を応用製造例2で得たオキシチタニウムフタロシアン結晶2.1重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.4重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン96.5重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例3と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0054】(実施例5)電荷輸送層をベンズアルデヒド-4-(ビス(フェニルメチル)アミノ)-2-メチル-ジフェニルヒドラゾンとポリカーボネート(三菱瓦斯化学(株)製、ユーピロンZ-200)($0.8:1$ 重量比)のジクロロエタン溶液を塗布する事で形成し、その他は実施例1と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0055】(実施例6)電荷発生層を応用製造例2で得たオキシチタニウムフタロシアン結晶2.1重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.4重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン96.5重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例5と同様に作製した電子写真感光体を得

た。

【0056】(実施例7)電荷輸送層をベンズアルデヒド-4-(ビス(フェニルメチル)アミノ)-2-メチル-ジフェニルヒドラゾンと1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンとポリカーボネート(三菱瓦斯化学(株)製、ユーピロンZ-200)(0.4:0.4:1重量比)のジクロロエタン溶液を塗布する事で形成し、その他は実施例1と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0057】(実施例8)電荷発生層を応用製造例2で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶2.1重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.4重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン96.5重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例7と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0058】(実施例9)電荷輸送層をベンズアルデヒド-4-(ビス(フェニルメチル)アミノ)-2-メチル-ジフェニルヒドラゾンと1-(4-ビス(フェニルメチル)アミノフェニル)-1-(4-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンとポリカーボネート(三菱瓦斯化学(株)製、ユーピロンZ-200)(0.4:0.4:1重量比)のジクロロエタン溶液を塗布する事で形成し、その他は実施例1と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0059】(実施例10)電荷発生層を応用製造例2で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶2.1重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.4重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン96.5重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例9と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0060】(実施例11)電荷輸送層をベンズアルデヒド-4-(ビス(フェニルメチル)アミノ)-2-メチル-ジフェニルヒドラゾンと1-(4-ビス(フェニルメチル)アミノフェニル)-1-(4-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンと1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンとポリカーボネート(三菱瓦斯化学(株)製、ユーピロンZ-200)(0.3:0.3:0.2:1重量比)のジクロロエタン溶液を塗布する事で形成し、その他は実施例1と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0061】(実施例12)電荷発生層を応用製造例2で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶2.1重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.4重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン96.5重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例11と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0062】(比較例1)電荷発生層を比較製造例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶1.8重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.2重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン97重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例1と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0063】(比較例2)電荷発生層を比較製造例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶1.8重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.2重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン97重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例3と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0064】(比較例3)電荷発生層を比較製造例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶1.8重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.2重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン97重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例5と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0065】(比較例4)電荷発生層を比較製造例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶1.8重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.2重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン97重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例7と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0066】(比較例5)電荷発生層を比較製造例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶1.8重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.2重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン97重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例9と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0067】(比較例6)電荷発生層を比較製造例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶1.8重量部、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製、BX-1)1.2重量部、ジメトキシテトラヒドロフラン97重量部を混合したものを塗布する事で形成し、その他は実施例11と同様に作製した電子写真感光体を得た。

【0068】これら実施例1~12、比較例1~6で作製した電子写真感光体の電子写真特性の評価は以下のように行った。川口電機製、静電記録試験装置を用いて-5kVのコロナ放電で帯電させた後、3秒間暗減衰させ、5ルクスの白色光を5秒間照射し、その表面電位が1/2になるまでの時間(秒)を求め、半減露光量(ルクス秒)を得た。その結果は、表2に示す。

【0069】

【表2】

感光体	光感度 (lux·s)	帯電保持率 (%)
実施例 1	0.28	97
実施例 2	0.35	94
実施例 3	0.27	97
実施例 4	0.33	95
実施例 5	0.27	97
実施例 6	0.32	95
実施例 7	0.27	96
実施例 8	0.32	94
実施例 9	0.27	95
実施例 10	0.33	93
実施例 11	0.27	97
実施例 12	0.35	95
比較例 1	0.24	96
比較例 2	0.26	95
比較例 3	0.27	96
比較例 4	0.26	93
比較例 5	0.26	93
比較例 6	0.27	96

【0070】

【発明の効果】本発明の製造法により得られるオキシチタニウムフタロシアニン結晶は、工業上有用な物性をもち、結晶転移を起こしにくく安定で、かつ結晶粒子が小さい。従って工業上有用かつ安定で均一性の高いオキシチタニウムフタロシアニンの樹脂分散膜を得るのに好適である。これを用いた電子写真感光体は高い光感度を持つと同時に、ムラが少なく、熱的安定性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】T-1000型オキシチタニウムフタロシアニン結晶の代表的なX線回折図を示す図である。

【図2】本発明の感光体例の断面を示す図である。

【図3】本発明の感光体例の断面を示す図である。

【図4】本発明の感光体例の断面を示す図である。

【図5】本発明の感光体例の断面を示す図である。

【図6】本発明の感光体例の断面を示す図である。

【図7】本発明の感光体例の断面を示す図である。 *

*【図8】本発明の感光体例の断面を示す図である。

【図9】本発明の感光体例の断面を示す図である。

【図10】製造例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を示す図である。

【図11】応用製造例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶のX線回折図を示す図である。

【図12】応用製造例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の示差熱分析の結果を示す図である。

10 【図13】応用製造例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶のSEM写真である。

【図14】応用製造例2で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶のX線回折図を示す図である。

【図15】応用製造例2で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の示差熱分析の結果を示す図である。

【図16】応用製造例2で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶のSEM写真である。

【図17】比較製造例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶のX線回折図を示す図である。

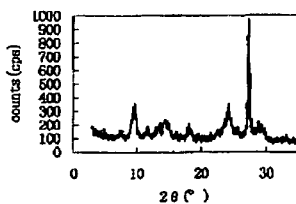
20 【図18】比較製造例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の示差熱分析の結果を示す図である。

【図19】比較製造例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶のSEM写真である。

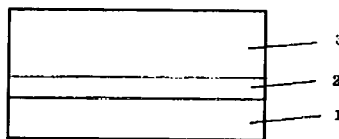
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生層
- 3 電荷輸送層
- 4 感光層
- 5 ブロック層
- 6 電荷輸送物質を含む層
- 30 7 電荷発生物質
- 8 保護層

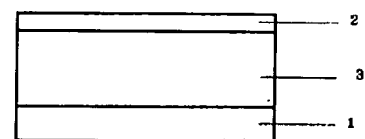
【図1】



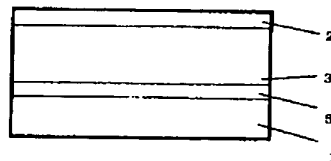
【図2】



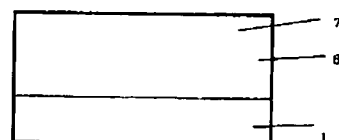
【図3】



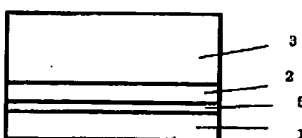
【図5】



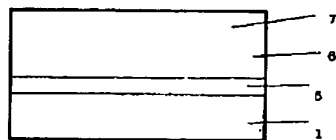
【図6】



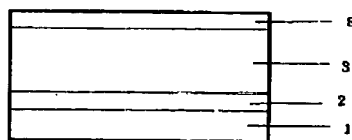
【図4】



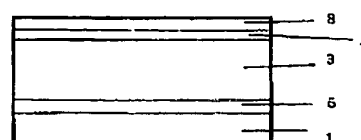
【図7】



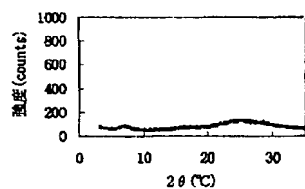
【図8】



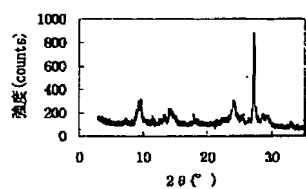
【図9】



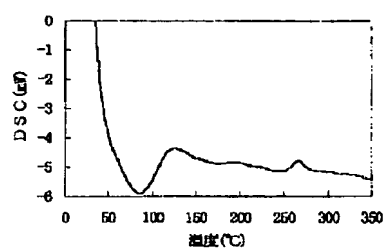
【図10】



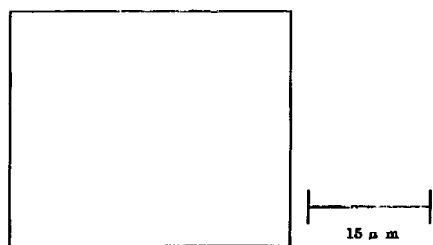
【図11】



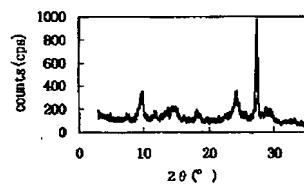
【図12】



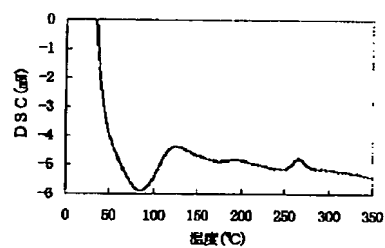
【図13】



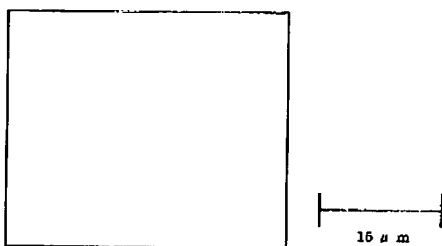
【図14】



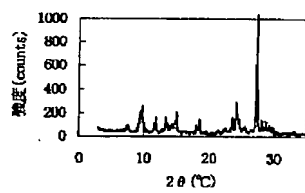
【図15】



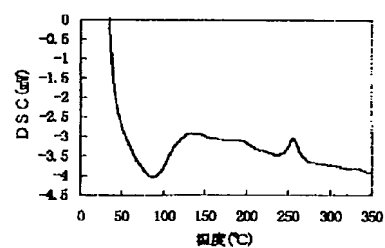
【図16】



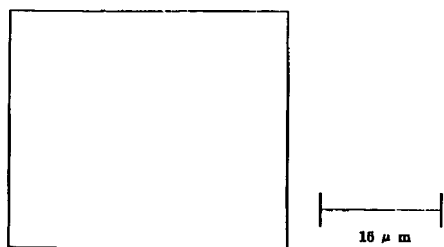
【図17】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁸, DB名)

C09B 67/50

C09B 67/12

C09B 47/04 - 47/32

C07D 487/22